

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-139927

(43)Date of publication of application : 31.10.1981

(51)Int.Cl.

B29D 7/02

B29B 1/04

C08L 23/00

(21)Application number : 55-042818

(71)Applicant : NIPPON EKIKA SEIKEI KK

(22)Date of filing : 03.04.1980

(72)Inventor : SUZUKI SHIGEMASA

## (54) MANUFACTURE OF SHEET REINFORCED THROUGH FILLING

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable the production of a sheet which has a firm adhesion between filling particles and resin and has a reinforcement caused by bridge between resins, by a method wherein olefin resin, which is a main component, and an inorganic filler, silan coupling are mixed and kneaded to be pelletalized and so pelletalized material is extrusion-molded.

CONSTITUTION: Olefin resin (100pts.wt.), such as HDPE, LDPE, which is a main component, is additionally mixed with an inorganic filler (30W100pts.wt.), such as heavy or light calcium carbonate, talc, clay, which is surface-treated with minute powdery substance having an average particle diameter of  $3\mu$  or less, a lubricant (0.6W2pts.wt.), a silane coupling agent (0.5W15pts.wt.), and compatible resin (0W20pts.wt) where necessary. The mixture is heat-mixed and kneaded by means of a high-speed kneader and a kneader, and is pelletalized by use of a pelletalizer. The resultant material is additionally mixed with a bridge agent (0.1W10pts.wt.) and a bridge auxiliart agent (0W3pts.wt.), and the mixture is extruded for fusion- film-making.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—139927

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 29 D 7/02

B 29 B 1/04

C 08 L 23/00

識別記号

庁内整理番号

7215—4F

7112—4F

6779—4J

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月31日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 充填補強シートの製法

⑯ 発明者 鈴木重政

越谷市弥栄町 2—514—61

⑰ 特 願 昭55—42818

⑱ 出 願 人 日本液化成型株式会社

⑲ 出 願 昭55(1980)4月3日

東京都千代田区神田練堀町81

明 細 書

1 発明の名称

充填補強シートの製法

2 特許請求の範囲

オレフィン樹脂(主樹脂)100重量部に、無機充填剤30～100重量部・溶剤0.4～2重量部・シランカップリング剤0.5～1.5重量部・必要に応じて相溶性樹脂0～20重量部・その他を配合、高速混合機・混練機で加熱混合・混練して主樹脂中に添加物を均一分散含浸して、リボンブレンダー・ペレタイザーなどで冷却して粒粉状とし、架橋剤0.1～10重量部・必要に応じて架橋助剤0～5重量部を添加混合して、押出機で溶融成膜してなる充填粒子と樹脂間の密着性および樹脂間に架橋による補強が得られる充填補強シートの製法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、紙・軽量包装容器・緩衝包装材などの包装分野に好適な物性・真空成形などの

加工性に優れたオレフィン樹脂充填シートの製法に関する。

無機物充填は増量に比例して粘弾性は増すが樹脂・充填物粒子間に密着性が乏しいので表面張力が低下して、真空成形などシート加工性が阻害される。当該包装容器分野に必要物性である剛性を得るには硬さを附与する無機物充填剤の添加は必要なので、樹脂・充填粒子間の密着性を補強して表面張力を増し、加工性を始め諸物性の大幅向上が望ましい。

無機充填剤粒子表面と樹脂との密着性改良にはシランカップリング剤が用いられ、無機物表面と無機反応基とは機括によつて得られるが、反応・後性に乏しいオレフィン樹脂と有機反応基との単なる混合では密着性補強などの反応は得られない。そこで架橋剤(有機過酸化物)・架橋助剤(多官能性モノマー)・相溶性樹脂(低融点オレフィン系樹脂)を添加して架橋反応を与え、無機物粒子と樹脂間の密着性を架橋により補強する。

充填オレフィン樹脂シートは包装容器分野に多くの適性をもっているが、一方改善が要望されるのは、真空成形など加工は融点以上に加熱して行うため加工温度の好適範囲が狭く加工性を損う故加工温度範囲を拡大することであり、無機物充填は増量に比例して粘弾性増-混練押出抵抗増-成膜生産性低下となり、また硬さ(脆さ)の増大となるので充填量を節して粘りある剛性向上・生産性低下の防止とがある。

オレフィン樹脂は結晶性が高く融点以上に加熱すると急激に粘弾性(表面張力)が低下し、加工に適する粘性領域の温度範囲が狭い。この急激な粘弾性の低下を防ぐためポリマの分子間または分子内に架橋して加工に適する粘性(表面張力)を得る温度範囲を拡大する。また樹脂に架橋することは粘弾性を増し無機物充填量を減らすことができ粘りある剛性向上と共に架橋のため押出操作全域に亘つて無架橋より遙かに高温で処理でき物性・能率を得て生産性も向上する。

(4)

以下が望ましい。

無機充填剤とは、重質・軽質炭酸カルシウム・タルク・クレーなどの平均粒子径 $3\mu$ 以下の微粉状物で、表面処理したものも用いられ、添加量は $30\sim 100$ である。

滑剤は、グリセリン系・グリコール系から選択が主でポリエチレンワックス(低密度ポリエチレン)なども使用する。市販オレフィン樹脂のペレット・粉体には滑剤は既に混入されているが、充填剤その他添加剤が多く押出で架橋シートを製出することなどから $0.6\sim 2$ 添加する。

シランカップリング剤とは、ビニル tri(メトキシエトキシ)シラン・ビニルクロロシラン・γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどであり、無機反応基はメトキシ基・エトキシ基など有機反応基はビニル基・メタクリル基などを有するカーボンフアンクショナルシランで、 $0.5\sim 1.5$ の添加量である。

架橋剤とは、有機過酸化物で、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキ

(5)

以上から加工性・物性に寄与する充填・樹脂間の密着性補強、加工温度範囲拡大即ち加工性向上、粘りある剛性向上・生産性低下の防止に架橋が肝要の手段であることは明白である。

架橋すれば、充填剤添加と同様に粘弾性が増し混練押出抵抗が増大するので、本発明は架橋剤添加による粘弾性増に見合う充填量を減量すること即ち充填量・架橋量を低い値で相互に加減して、押出機で溶融成膜し直接架橋した充填オレフィン樹脂シートを製出するにあり、主樹脂に対して配合物添加量は規制される。

本発明に使用する原材料について説明する。

(以下添加量数値は主樹脂100重量部に対する添加量数値であり、数値のみ記入し「重量部」は省略する。重量部以外は所記記号・単位を記入する。)

オレフィン樹脂(主樹脂)とは、高密度ポリエチレン(HDPE)・低密度ポリエチレン(LDPE)・ポリプロピレン(PP)で、これを主体とするコーポリマ・ブレンドを含み、 $MT=5\mu/10分$

(6)

サン(DMBPM)・2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(DMBHY)・ジクミルパーオキシド(DCP)・2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキササンであり、 $0.1\sim 0.6/HDPE$ 、 $0.3\sim 1.0/LDPE$ 、 $0.1\sim 0.4/PP$ の添加量である。

架橋助剤とは、多官能性モノマーでトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPT)などメタクリレート類(ジ・トリ・テトラエステル)、トリアリルシアヌレート(TAO)などシアヌレート類などで、必要に応じて $0\sim 2/HDPE$ 、 $0\sim 3/LDPE$ 、PPには必要で $0.5\sim 3$ の添加量である。

相溶性樹脂とは、主樹脂に相溶性で主樹脂より低温溶解性(低融点)のエチレン-プロピレンラバー・塩素化ポリエチレン・エチレン-酢酸ビニルコーポリマ・エチレン-アクリレートコーポリマ・石油樹脂などで、必要に応じて $0\sim 20/PE,PP$ には必要で $5\sim 20$ の添加量である。

(6)

その他必要に応じて、例へば着色剤・安定剤・帯電防止剤などが常法によつて添加使用される。

充填剤・架橋剤および架橋助剤の相互加減は、架橋剤が多く架橋密度が高いとき充填量を少くその逆の場合は多くするのが原則であり、例へばLDPEに於て架橋量/充填量は0.9/30・0.6/60・0.3/90の如くで、剛性と共に充填・樹脂間に密着性を強く求める場合には架橋剤・充填剤を低く押え架橋助剤を多く用いる。例へば0.5/40で架橋助剤2.0添加の如くである。EPの場合は架橋剤を僅小量に押え架橋助剤によつて所望架橋密度を得るようにすることと相溶性樹脂を用いることが必要條件である。

本発明を実施態様によつて説明する。

主樹脂・無機充填剤・滑剤・シランカップリング剤・必要に応じて相溶性樹脂・その他を配合、高速混合機で加熱混合して均一に分散主樹脂中に添加物が圧入含浸したのちリボンブレンダーなどで110℃以下に冷却して粉砕必要に応じて粉砕機で粒粉状とするか（特公開54-113650

(7)

ポリエチレンワックス	0.4
着色剤 酸化チタン	5
帯電防止剤 練込み型	0.2
シランカップリング剤 γ-メタクリロキシプロピル	
トリメトキシシラン	1
相溶性樹脂 石油樹脂	6
ヘンシエル加熱用ミキサーの混合槽を145℃に加熱し、上記配合物を投入高速回転した。18分後電動機電流が1.8倍になったので、排出口を開放して、排出口に連結されたりボンブレンダー（冷却水循環）に移し、送風しつつ低速に回転して10分後70℃の細粒塊の粉体を得た。	
架橋剤 ジクミルパーオキシド	0.4
架橋助剤 ポリエチレングリコール	
#200ジアクリレート	0.2

を投入リボンブレンダーを高速回転して均一分散混合を5分間行つて取出し、90mmφ押出機に投入した。C<sub>1</sub> = 160℃ C<sub>2</sub> = 170℃ C<sub>3</sub> = 180℃ C<sub>4</sub> = 200℃ ダイ = 210℃ で160kg/h

(8)

の方法)、ミキシングロール・パンパリーミキサーなどで熔融混練してペレタイザー・粉砕機などによつて細い粒状か粒粉状とする。この場合架橋剤・架橋助剤を混入せず充分に熔融温度・圧力・時間をかけて混合・混練を行う。

上記粉状物に架橋剤・架橋助剤を添加して、130℃以下常温で均一分散混合して、押出機に投入熔融押出して架橋充填シートを製出する。

シート製出に際し架橋を充分に行うには有機過酸化物の1分間半減期を得る温度がシート製出温度より10～20℃程度低いものを用いる。故に混合・混練中に架橋し易くなるので混合・混練中に架橋剤・架橋助剤を混入しないこと、押出機フィードゾーン・コンプレッションゾーンは1分間半減期温度より同温以下にすることが必要である。

## 実施例1

主樹脂	HDPE 密度 = 0.955	MI = 0.25	100
充填剤	タルク 平均粒子径 0.8μ		60
滑剤	グリセリン系		1

(8)

で架橋シートをを製出した。

真空成形など加工性良好で成形伸びが優れたシートである。

## 実施例2

主樹脂	LDPE 密度 = 0.925	MI = 1.4	100
充填剤	重質炭酸カルシウム 平均粒子径 1.5μ		40
	微粉タルク 平均粒子径 0.8μ		20
滑剤	グリセリン系		0.8
	ポリエチレンワックス		0.4
着色剤	酸化チタン		5
帯電防止剤	練込み型		0.2
シランカップリング剤	ビニルtriε (γ-メトキシ		
	エトキシ)シラン		1

以上をスーパーミキサーで130℃・6分間高速回転して混合、2軸押出ペレタイザーで160℃でペレット状とした。

架橋剤 2,5-ジメチル-2,5-チ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサシ 0.8

をペレットと共にスーパーミキサーで130℃で混合し、90mmφ押出機でC<sub>1</sub> = 145℃

00

C<sub>1</sub>=155℃ C<sub>2</sub>=165℃ C<sub>3</sub>=180℃ ダイ=180℃で180g/hで架橋シートを製出した。

真空成形など加工性良好で緩衝包装用シートとして好適であつた。

## 実施例 3

主 樹 脂	PF 密度 = 0.91	MI = 0.4	100
充 填 剤	タルク 平均粒子径 0.8 μ		40
滑 剤	グリコール系		1.2
	グリセリン系		0.2
着 色 剤	酸化チタン		5
帯電防止剤	練込み型		0.2
シランカップリング剤	γ-メタクリロキシプロピル		
	トリメトキシシラン		1
相溶性樹脂	エチレン-プロピレンラバー		10
	石油樹脂		10

以上を実施例 1 と同様に処理して細粒塊粉体を得た。

架 橋 剤	2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン	0.5
架 橋 助 剤	トリアリルイソシアヌレート	0.6

00

実施例 1 と同設備を用い、C<sub>1</sub>=170℃ C<sub>2</sub>=180℃ C<sub>3</sub>=190℃ C<sub>4</sub>=200℃ ダイ=210℃で170g/hで架橋シートを製出した。

剛性高く真空成形など加工性があり、板紙として好適なシートである。

特許出願人 日本液化成型株式会社

02